

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

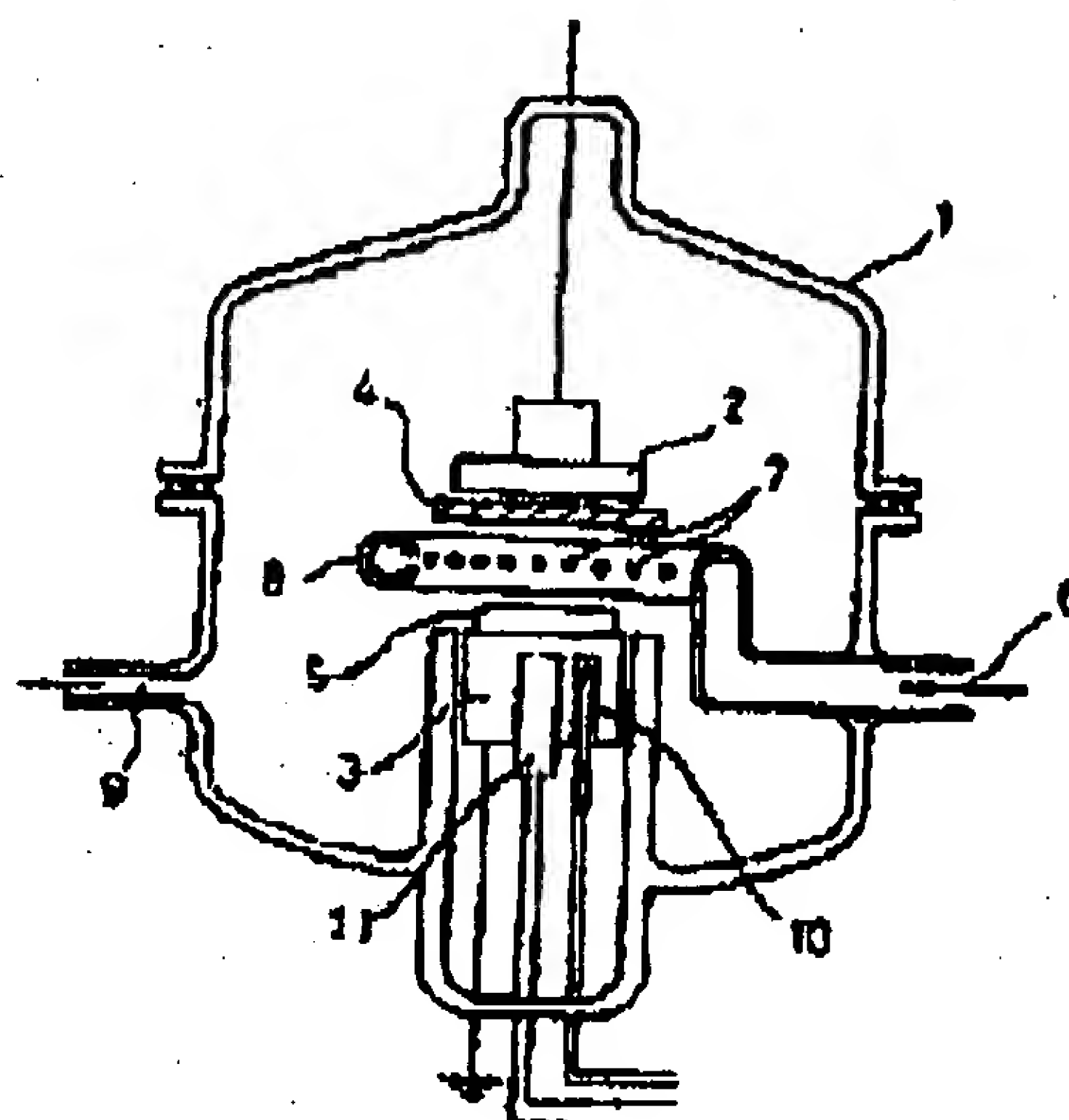
ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA REACTION METHOD

Patent number: JP3241739
Publication date: 1991-10-28
Inventor: OKAZAKI SACHIKO; others: 01
Applicant: RES DEV CORP OF JAPAN
Classification:
- **International:** H01L21/302; H01L21/31; H05H1/24
- **European:**
Application number: JP19880202977 19880815
Priority number(s):

Abstract of JP3241739

PURPOSE: To enable the stable glow discharge processing under atmospheric pressure even if the substrate is metal or alloy by disposing a solid dielectric at the surface of an upper electrode.

CONSTITUTION: This is equipped with an upper electrode 2 and a lower electrode 3, which apply high voltage to a reactor, and at the surface of the upper electrode 2 is provided a heat-resistant solid dielectric 4 such as glass, ceramic, or plastic. Moreover, at the top of the lower electrode 3 is installed a substrate 5 in the shape of a plate body, or the like. And monomer gas is introduced and plasma is excited under the atmospheric pressure to process the surface of the substrate. Hereby, even in case that the substrate 5 is metal or alloy, the processing by glow discharge plasma highly active and stable under the atmospheric pressure without causing arc discharge becomes possible.



Data supplied from the **esp@cenet** database • Worldwide

Family list**16 family members for:****JP3241739**

Derived from 9 applications.

- 1 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure.**
Publication Info: DE68922244D D1 - 1995-05-24
- 2 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure.**
Publication Info: DE68922244T T2 - 1995-09-14
- 3 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure.**
Publication Info: EP0346055 A2 - 1989-12-13
EP0346055 A3 - 1990-02-07
EP0346055 B1 - 1995-04-19
- 4 METHOD AND DEVICE FOR FORMING THIN FILM**
Publication Info: JP1306569 A - 1989-12-11
JP1630607C C - 1991-12-26
JP2048626B B - 1990-10-25
- 5 ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA REACTION METHOD**
Publication Info: JP2013338C C - 1996-02-02
JP3241739 A - 1991-10-28
JP7048480B B - 1995-05-24
- 6 METHOD AND DEVICE FOR ATMOSPHERIC PLASMA REACTION**
Publication Info: JP2015171 A - 1990-01-18
JP6072308B B - 1994-09-14
- 7 Method of forming a thin polymeric film by plasma reaction under atmospheric pressure**
Publication Info: US5126164 A - 1992-06-30
- 8 Method and apparatus for causing plasma reaction under atmospheric pressure**
Publication Info: US5275665 A - 1994-01-04
- 9 Atmospheric pressure plasma reaction method of forming a hydrophobic film**
Publication Info: US5733610 A - 1998-03-31

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-241739

⑬ Int. Cl.⁷

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月28日

H 01 L 21/302
21/31
H 05 H 1/24

C
C

8122-5F
6940-5F
9014-2G

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 大気圧プラズマ反応方法

⑯ 特 願 昭63-202977

⑰ 出 願 昭63(1988)8月15日

⑱ 発 明 者 岡 崎 幸 子 東京都杉並区高井戸東2-20-11

⑲ 発 明 者 小 駒 益 弘 埼玉県和光市下新倉843-15

⑳ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 西 澤 利 夫

明 細 書

1. 発明の名称

大気圧プラズマ反応方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 上部電極の表面に固体誘電体を配設してなる誘電体被覆電極を有する反応容器内において、モノマー気体を導入して大気圧下にプラズマ励起させて基体表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ反応方法、

3. 発明の詳盡な説明

(技術分野)

この発明は、大気圧プラズマ反応方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、大気圧下の高安定性グロー放電プラズマによる高効率の薄膜形成および/または表面改質のための改良された処理方法に関するものである。

(背景技術)

従来より、低圧グロー放電プラズマによる薄膜法や表面改質法が広く知られており、産業的にも

種々な分野に適用されてもいる。この低圧グロー放電プラズマによる表面処理法としては、有機化合物気体のプラズマ化によって薄膜形成および/または表面改質する、いわゆる有機プラズマ方法があることも知られている。

たとえば、真空容器内において炭化水素ガスをプラズマ励起して、シリコン基板、またはガラス基板上にアモルファス炭素膜を析出形成する方法や、エチレンなどの不飽和炭化水素のプラズマ重合膜を形成する方法などがある。

しかしながら、これらの従来より知られている低圧グロー放電プラズマによる表面処理法は、いずれも $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr程度の真空下での反応となるため、この低圧条件形成の装置および設備が必要であり、また大面積基板の処理は難しく、しかも製造コストが高価なものとならざるを得ないという欠点があった。

この発明の発明者らは、このような欠点を克服するために、希ガスと混合して導入したモノマー気体を大気圧下にプラズマ励起させて基体表面を

是種するプラズマ反応法をすでに提案しており、その実施においては、優れた特長と機能を有する表面を実現してもいる。しかしながら、この方法によっても基体表面の処理には限界があり、特に基体が金属または合金の場合においては、大気圧下において、アーク放電が発生して処理が困難であるという問題があった。

そこで、この発明の発明者らは、すでに提案した反応方法をさらに発展させて、基体が金属または合金の場合においても、大気圧下において、反応活性が大きく、しかも高安定性の反応ガスのプラズマを得ることのできる改良された大気圧下のグロー放電プラズマによる反応方法をここに完成した。

(発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、上記した通りのこれまでの方法の問題点を解決し、基体が金属または合金の場合においてもアーク放電を生じず、大気圧下に高活性で高安定性のグロー放電プラズマによる改良され

- 3 -

する多孔管(8)に導入し、開孔(7)より基体(5)に対して均一に反応ガスが拡散するようにしてある。未反応気体、希ガス等は、反応容器の排出口(9)より排出する。

下部電極(3)には、温度センサ(10)および加熱ヒータ(11)を配設し、かつアースしてある。また、冷却装置を備えることもできる。

この例においては、ベルジャー(1)内の反応場は大気圧に置かれている。

一般的には、大気圧下のグロー放電は容易に生じず、また基体(5)が金属または合金の場合には、高電圧を印加することによりアーク放電が発生して基体(5)の表面処理は困難となる。しかしながら、この発明においては、第1図に示したように上部電極(2)の表面に固体誘電体(4)を配設することにより、基体(5)が金属または合金であっても、大気圧下での安定なグロー放電が可能となる。もちろん、基体(5)がセラミックス、ガラス、プラスチック等においても、高安定性のグロー放電を得ることができる。

- 5 -

(2)

た処理方法を提供することを目的としている。
(発明の開示)

この発明は、上記の目的を実現するために、上部電極の表面に固体誘電体を配設してなる固体誘電体被覆電極を有する反応容器内において、モノマー気体を導入し、大気圧下にプラズマ励起させて基体表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ反応方法を提供するものである。

この発明におけるプラズマ反応装置の一例を示したものが第1図である。

たとえばバイレックス製のベルジャー(1)からなる反応容器内に高電圧を印加する上部電極(2)と下部電極(3)とを有している。

この上部電極(2)の表面には、ガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性の固体誘電体(4)を設けている。下部電極(3)の上端には板状体等の形状の基体(5)を設置する。

He, Ne, Ar等の希ガスもしくは他の不活性ガスとモノマー気体とを混合した反応ガスは、反応ガス導入口(6)より複数の開孔(7)を有

- 4 -

反応ガスのプラズマ励起については、このグロー放電により反応ガスを励起し、高エネルギーのプラズマを形成する。このプラズマの形成は、高電圧の印加により行うが、この際に印加する電圧は、被処理表面の性状や表面処理の時間に応じて決めることができる。安定したグロー放電を得るためには放電電圧を徐々に上昇させることや、金属基体の場合には下部電極(3)とアースとの間にコンデンサーを介在させること、パルス電源の使用などの適宜な手段を採用することができる。反応ガスについては、特に制限はないが、使用する希ガスあるいは不活性ガスとしては、He, Ne, Ar, N₂等の単体または混合物を適宜用いることができる。形成した薄膜に対するスパッタリングを最小とするためには、質量の軽いHeを用いるのが好ましい。また、混合して導入するモノマー気体は、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素、または、CF₄, C₂F₆, CHF₃またはSF₆等のハロゲン化炭化水素や他の官能基を有するあるいは有しない炭化水素類

- 6 -

等の低減のものを用いることができる。希ガスもしくは不活性ガスとモノマー気体との混合比は、これも特に限定はないが、希ガスもしくは不活性ガス濃度を約65%以上、特に約90%以上とすることが好ましい。また、導入する反応ガスは、複数種の気体を用いることもできる。

使用するモノマー気体の種類と反応条件によってプラズマ重合膜、プラズマ改質膜、プラズマエッチング表面等を得ることができる。

また、大気圧下において、より安定なプラズマを得るために、第2図に示したように、上部電極(2)の下側に複数の溝部(12)を形成することが有効でもある。

溝部(12)は、上部電極(2)の電極付面に集中しやすいグロー放電を上部電極(2)の表面全体に均一に拡散させるためのものであり、この溝部(12)によって、グロー放電の局在化を抑制し、均一に拡散した安定なグロー放電が生じ、基体(5)に均一な膜厚の薄膜形成、あるいは、均一な表面処理を行うことができる。この溝部

- 7 -

ン膜を形成した。

(a) 反応ガス流量

C_2H_4 : 3.68SCCH

H_2 : 4500SCCH

(b) 放電

大気圧、常温

3000Hz, 1.0KV,

1~5mA(徐々に上昇させる)

(c) 基体

シリコン基板

シリコン基板に膜生成速度 10000~20000Å/hrのポリエチレン膜を得た。透明で、付着強度も良好であり、膜厚も均一であった。

また、この例においては、アーク放電を生ずることなく、均一に拡散した高安定なグロー放電が発生し、高活性、高安定性のプラズマを得ることができた。

実施例2

実施例1と同様にして、次の条件でポリエチレンテレフタレート膜を処理し、その表面を親水化

- 9 -

(3) (12)の形状は複数の穴部でもよいし、同心円形の円形溝でもよい。その他の適宜な形とすることができきる。また、その深さは限定的ではないが、1~2mm程度でよい。

また、上部電極(2)は、第1図に示したような平板型に限定されることはなく、基体(5)の形状、形状等に依りて、均一な表面処理を行えるように、曲面型にすることもできる。

反応ガスをプラズマ管に供給供給する手段についても多孔管(8)に限定せず、その他の適宜な手段を選択することも可能である。

なお、使用するモノマー気体によっては、反応促進用のハロゲン、酸素、水素などをさらに導入してもよい。

次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

実施例1

電極直径30mm、電極間距離10mmの耐熱性カプトン被覆電極を用いた第1図の装置において、次の条件によりエチレンモノマーからポリエチレ

- 8 -

した。

(a) 反応ガス流量

CF_4 : 258SCCH

He : 210SCCH

(b) 放電

大気圧

3000Hz, 3.5KV,

2~8mA(徐々に上昇させる)

処理開始から5分後の接触角を測定した。接触角は、88.0°であった。未処理の場合の接触角は64°であった。表面の親水化が確認された。また、処理状態は均一であった。

実施例3

電導体グラファイト(ラッピング済み)を基体として、実施例2と同様にして処理した。

(a) 反応ガス流量

CF_4 : 963SCCH

He : 220SCCH

(b) 放電

大気圧

- 10 -

3000Hz, 2.0kV,

3~5mA(徐々に上昇させる)

処理開始から15分後の接触角を測定した。接触角は、131°であった。未処理の場合の接触角は65°であった。表面の疎水化が確認された。また、処理状態は均一であった。この例においても、実施例1と同様にアーク放電を生ずることなく、均一に放電した高安定なグロー放電が発生し、高活性、高安定性のプラズマを得ることができた。

もちろん、以上の例により、この発明は限定されるものではない。反応器の大きさおよび形状、電極の配置、構成および形状、上部電極下面の溝の形状およびその深、反応ガス供給部の構造および構成等の細部については、様々な変換が可能であることはいうまでもない。

(発明の効果)

以上詳しく説明した通り、この発明によって、従来の低圧グロー放電プラズマ反応に比べて、真空系の形成のための装置および設備が必要でなく、コスト低減を可能とし、しかも大気圧下での

— 11 —

- 8…多孔管
- 9…排出口
- 10…温度センサ
- 11…加熱ヒータ
- 12…溝部

(4)

薄膜形成および/または表面処理を行うことができる。また、装置の構造および構成が簡単であり、基体を下部電極上面に直接設置することができるため、大面積基板の処理も容易である。

さらに、基体の材質、形状、性状等を限定することなく、薄膜形成および/または表面処理を行うことができ、得られた薄膜の厚さ、表面状態も均一なものとすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明における反応装置の一例を示した断面図である。

第2図は、この発明における反応装置の別の例を示した断面図である。

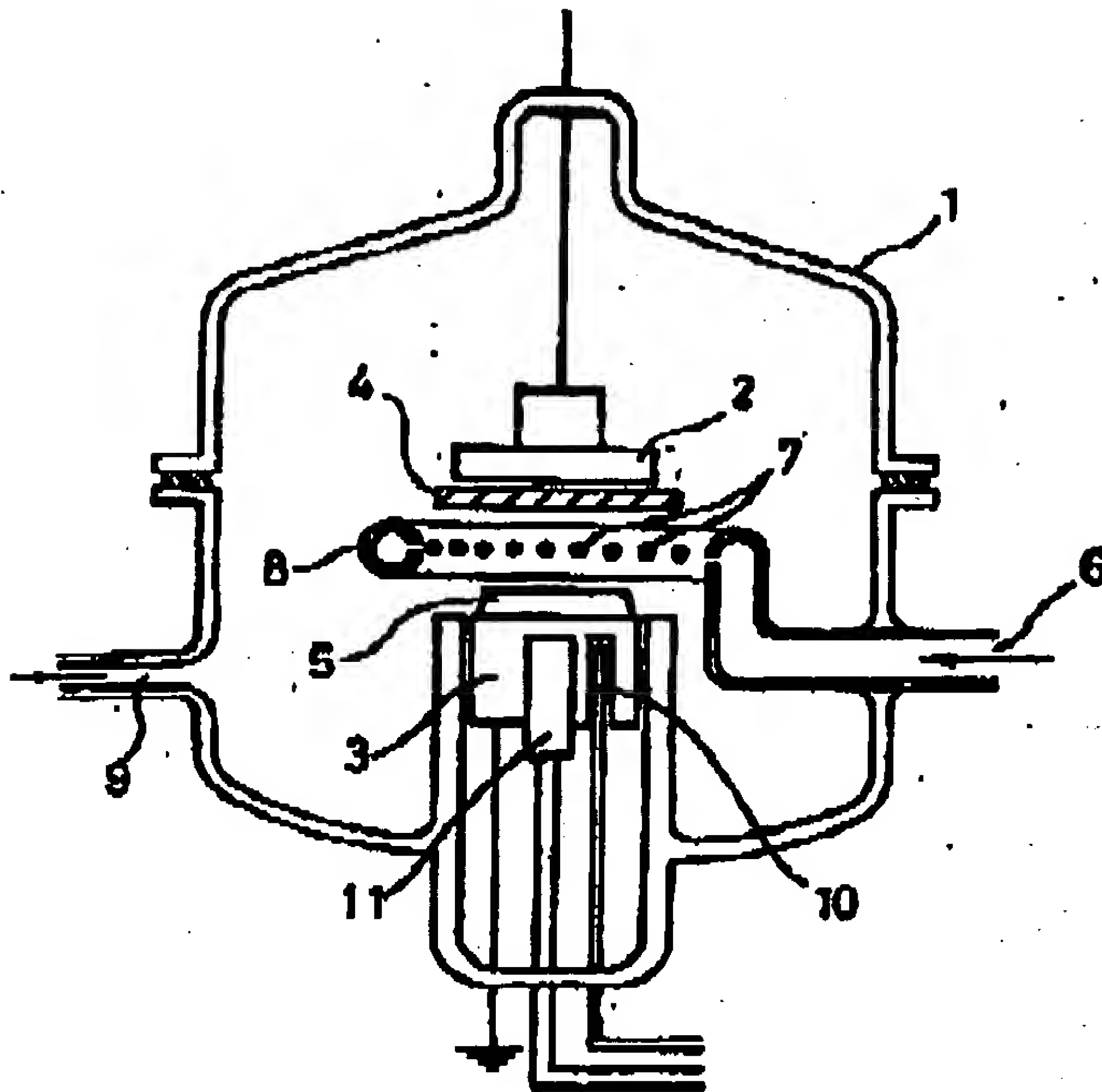
- 1…ベルジャー
- 2…上部電極
- 3…下部電極
- 4…固体誘電体
- 5…蓋体
- 6…反応ガス導入口
- 7…開口

— 12 —

代理人 弁理士 西 澤 利 夫

(5)

第 1 図



第 2 図

